

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年5月25日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/37049 A1

(31) 国際特許分類: G03F 7/075, C08L 83/07, C08G 77/20, G02B 6/12, C08J 7/18, G02B 5/18, 1/04

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 浩一郎 (NAKAMURA, Koichiro) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07949

(22) 国際出願日: 2000年11月10日 (10.11.2000)

(74) 代理人: 弁理士 大島正幸 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, US.

(30) 優先権データ:  
特願平 11/323005  
1999年11月12日 (12.11.1999) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

送付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, AND OPTICAL WAVEGUIDE ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

WO 01/37049 A1

(54) 発明の名称: 感光性組成物および光導波路素子とその製造法

(57) Abstract: A light-transmitting material which has high transparency in a wavelength region for use in communication, is excellent in properties such as heat resistance, water resistance, and chemical resistance, can be easily made to have a grating, and can be easily incorporated into a module in practical use. The photosensitive composition, which gives the light-transmitting material, comprises a silane compound or a product of the hydrolysis/dehydrating condensation thereof, a photoinitiator, and water, the silane compound being represented by the following formula (1):  $R^1SiX^1$ , wherein  $R^1$  is an organic group having a polymerizable carbon-carbon double bond and  $X^1$  is a hydrolyzable group or atom, provided that at least 40 % by number of the hydrogen atoms which were contained in the organic group  $R^1$  have been replaced with at least one kind of substituent atoms selected from the group consisting of heavy hydrogen, fluorine, chlorine, and bromine.

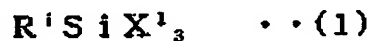
[続き有]



---

(57) 要約:

通信に使われる波長帯域における透明性が高く、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の特性が高く、また簡便にグレーティングを形成でき、実装モジュールに容易に組み込める光透過性材料を提供する。シラン化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、光開始剤および水を含む感光性組成物であって、前記シラン化合物は下記式(1)



ここで $R^1$ は、重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基であり、そして $X^1$ は加水分解可能な基または原子である、但し有機基 $R^1$ が持つ水素原子の合計個数の少なくとも40%は、重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも一種の置換原子で置換されているものとする、  
で表される光透過性材料形成用感光性組成物。

## 明 細 書

## 感光性組成物および光導波路素子とその製造法

## 5 技術分野

本発明は、感光性組成物、これを用いて得られる光導波路素子および光導波路素子の製造方法に関するものである。

## 従来の技術

- 近年、インターネットやマルチメディアなどの急速な普及に伴い、光通信システムの高速度化、大容量化のニーズが高まっている。この要求を満たす方法として、光ファイバを増設する必要がなく、既存の光ファイバをそのまま利用する波長多重通信システム（WDM）が注目されている。そしてこのシステムを構築するために光学部品および光学材料が必要とされている。この光学部品として、光導波路素子、光フィルタ素子などが挙げられる。これらの光通信用の光学部品、
- 10 テムの高速度化、大容量化のニーズが高まっている。この要求を満たす方法として、光ファイバを増設する必要がなく、既存の光ファイバをそのまま利用する波長多重通信システム（WDM）が注目されている。そしてこのシステムを構築するために光学部品および光学材料が必要とされている。この光学部品として、光導波路素子、光フィルタ素子などが挙げられる。これらの光通信用の光学部品、
- 15 材料には、通信波長帯域における透明性、および耐熱性、耐水性、耐薬品性等の特性が要求されると同時に、簡便に製造でき、実装モジュールに容易に組み込めるプロセスを可能とする材料の提供が望まれている。

これらの要求特性に応える材料として下記（i）～（v i）の材料が知られている。

- 20 （i）3官能性シランと金属アルコキシドからなる光学材料形成用塗液組成物および光学材料（特開平7-331173号公報）。

（i i）重水素化テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合ポリシロキサン樹脂からなる光伝送路用樹脂材料および光導波路（特開平8-313742号公報）。

- 25 （i i i）メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジルコニウムアルコキシドおよびアクリル酸などからなる感光性材料を用いて作製したグレーティングを有する光導波路素子（JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY, VOL. 16, No. 9, pp1640~1646, SEPTE

MBER 1998年、SPIE Vol. 3282, 頁17~30、およびSPIE Vol. 3282, 頁50~58)。

(iv) 通信波長における低損失のポリマー光導波路素子(オプトニュース、1999年No. 2, 頁31~32)。

- 5 (v) メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン(MPMDCS)、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロオクチルメチルジクロロシラン(FOMDCS)、およびヘプタデカフルオロデシルメタクリレート(HFDMA)からなる透明性に優れた有機無機ハイブリッド材料(M. Menning, M. Zahnhausen, H. Schmidt, Proc. SPIE 3469, 68-  
10 78 (1998))。そして感光性を有する原料であるMPMDCSのC-H基はそのままであり、C-F基を大量に有するFOMDCSと感光性有機モノマーのHFDMAを過剰に加えて、相対的にC-H基の量を減じている。

- (vi) テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、およびアールトリアルコキシシランからなる有機無機ハイブリッド材料(国際公開WO9  
15 8/25862公報)。ここでは、 $\text{CD}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ と $\text{C}_6\text{D}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いることで、C-H結合に由来する $1.3\mu\text{m}$ および $1.553\mu\text{m}$ のIR範囲における吸収を減少できることが示されている。

- ところが、上記従来の技術には、次のような問題点があった。先ず、上記  
(i) の材料は、アルキル基、アルコキシ基を有するため、C-H結合に基づ  
20 く吸収の高調波成分が近赤外線領域にあることから、 $1.55\mu\text{m}$ や $1.3\mu\text{m}$ の通信帯域の透過性が必ずしも高いとは言えなかった。

- 材料(ii)は、重水素化テトラアルコキシシランを用いており、通信波長の光に対する低損失化に改善はみられるが、光導波路素子を形成するために必要な膜厚みになるように成膜しようとする、膜にクラックが入りやすいなどの問題  
25 点があった。また光導波路にグレーティング(回折格子)を形成することが容易ではなかった。

素子(iii)は、感光性材料を用いているため、グレーティングを有する光導波路を光加工などの方法により簡便に作製できるが、前記材料(i)と同様に

通信帯域の透過性が必ずしも高いとは言えなかった。素子 (i v) は、ポリマーを材料とするため、加工性、部品の信頼性、安定性が必ずしも満足されなかった。

- 前記 (v) の有機無機ハイブリッド材料は、光透過性を確保するためには、C—F 基を有する有機成分を大過剰に存在させざるを得ず、無機成分の割合が著しく小さい有機無機ハイブリッド材料を提供するにとどまる。熱特性 (耐環境性、熱膨張係数を小さくして寸法安定性) を改善するために無機成分の濃度を十分に上げることができない。

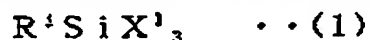
- また前記材料 (v i) は、 $CD_3Si(OC_2H_5)_3$  および  $C_6D_5Si(OC_2H_5)_3$  におけるアルキル基 (メチル基) あるいはアリール基 (フェニル基) が光あるいは熱重合性を有さないため、2 光束干渉露光による回折格子の作製、フォトリソを用いての露光、次いで未露光部のリーチングによるパターンニングでの光導波路の作製、位相マスク露光による回折格子の作製など光微細加工の材料に用いることはできなかった。

#### 発明の開示

- 本発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。すなわち、本発明の目的は、通信に使われる波長帯域における透明性が高く、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の特性が高く、また簡便にグレーティングを形成でき、実装モジュールに容易に組み込めるプロセス材料としての感光性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、有機成分と無機成分の割合を自由にコントロールでき、同時に光照射による光微細加工が可能な感光性有機基を有する光透過性材料形成用感光性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、シラン化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、光開始剤および水を含む光透過性材料形成用感光性組成物であって、前記シラン化合物は下記式 (1)

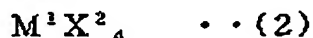


ここで  $R^1$  は、重合性炭素—炭素二重結合を有する有機基であり、そして  $X^1$  は加水分解可能な基または原子である、但し有機基  $R^1$  が持つ水素原子の合計

個数の少なくとも40%は、重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも一種の置換原子で置換されているものとする、  
で表されることを特徴とする光透過性材料形成用感光性組成物（以下、組成物A  
ということがある）によって達成される。

5 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

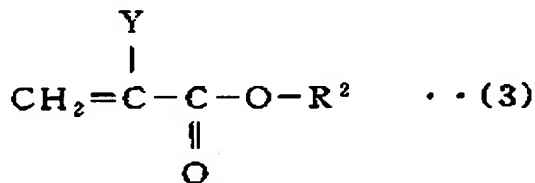
(A) 下記式(2)



ここで $M^1$ はSi、Al、Zr、GeまたはTiでありそして $X^2$ は加水分解  
可能な基または原子である、

10 で表される金属化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、

(B) 下記式(3)



15

ここで $R^2$ は、水素、アルキル基、またはケトアルキル基でありそしてYは水  
素またはメチル基である、但し式(3)中の水素原子の合計個数の少なく  
も40%は、重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群より選ばれる少な  
くとも一種の置換原子で置換されているものとする、

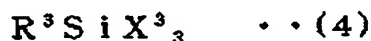
20

で表されるアクリル酸、メタクリル酸またはこれらの酸エステル、

(C) 光開始剤および(D) 水を含むことを特徴とする光透過性材料形成用感光  
性組成物（以下、組成物Bということがある）によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

25 (A') 下記式(4)



ここで $R^3$ は、重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基でありそして $X^3$ は  
加水分解可能な基または原子である、但し有機基 $R^3$ が持つ水素原子の合計個  
数の1部は重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なく

とも1種の置換原子で置換されていてもよい、  
で表されるシラン化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、

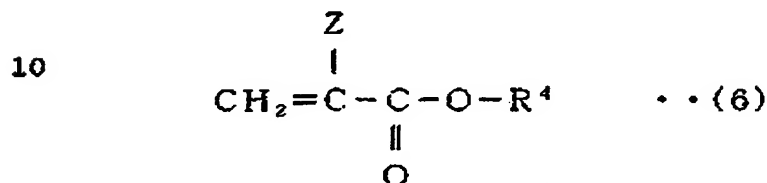
(B') 下記式 (5)



- 5     ここで $M^2$ はSi、Al、Zr、GeまたはTiでありそして $X^4$ は加水分解可能な基または原子である、

で表される金属化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、

(C') 下記式 (6)



- 15     ここで $R^4$ は水素、アルキル基、またはケトアルキル基でありそしてZは水素、またはメチル基である、但し式(6)中の水素原子の合計個数の1部は重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換原子で置換されていてもよい、

で表されるアクリル酸、メタクリル酸もしくはこれらの酸エステル、

- (D') 光開始剤および(E') 水を含含有してなりそして成分(A') および成分  
20     (C') を、式(4)中の有機基 $R^3$ が持つ水素原子と式(6)中の水素原子の合計個数に対し上記置換原子が少なくとも40%を占めるように用いる、  
ことを特徴とする光透過性材料形成用感光性組成物(以下、組成物Cということがある)によって達成される。

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、本発明の上記組成  
25     物A、BまたはCを用いてなる、光導波路素子によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第5に、少なくとも表面層が低屈折率を有する基板の表面に、本発明の光透過性材料形成用感光性組成物を適用して膜を形成し、その膜の上に配置したホトマスクを通して紫外線を照射し、場合により溶剤を適用して紫外線が照射されていない膜部分を溶剤で溶解して除

去し、その後に加熱硬化してコアを形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法によって達成される。

#### 発明の好適な実施態様

以下、本発明について順次詳述する。

- 5 組成物Aにおける、上記式(1)で表されるシラン化合物について説明する。
- 上記式(1)において、 $R^1$ は、重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基であり、 $X^1$ は加水分解可能な基または原子である。 $X^1$ としては、例えばアルコキシル基、アルケニルオキシ基またはハロゲン原子を挙げることができる。有機基 $R^1$ は直鎖状であっても分岐鎖状であっても環状であってもよく、好ましくは炭素数1~10の炭素-炭素二重結合を有する有機基である。有機基 $R^1$ として、
- 10 アルケニル基が好ましく用いられる。この有機基は感光性を有する。

有機基としては、ビニル基、ビニロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アクリル基、アクリロキシ基、メタクリル基もしくはメタクリロキシ基で修飾されたアルキル基もしくはアリール基が好ましく用いられる。上記修飾されたアルキル基

- 15 またはアリール基として具体的には、

ビニルメチル基、ビニルエチル基のようなビニルアルキル基；

ビニロキシメチル基、ビニロキシエチル基のようなビニロキシアルキル基；

ビニル基、アリル基の如きアルケニル基、アクリル基またはメタクリル基；あるいは

- 20 ビニルフェニル基、ビニルトリル基のようなビニルアリール基；

ビニロキシフェニル基、ビニロキシトリル基のようなビニロキシアリール基；

アリルメチル基、アリルエチル基のようなアリルアルキル基；

アリロキシメチル基、アリロキシエチル基のようなアリロキシアルキル基；

アリルフェニル基、アリルトリル基のようなアリルアリール基；

- 25 アリロキシフェニル基、アリロキシトリル基のようなアリロキシアリール基；

アリルアミノ基；

アクリルメチル基、アクリルエチル基のようなアクリルアルキル基；

アクリロキシメチル基、アクリロキシエチル基のようなアクリロキシアルキル



基；

メタクリルメチル基、メタクリルエチル基のようなメタクリルアルキル基；

メタクリロキシメチル基、メタクリロキシエチル基のようなメタクリロキシアルキル基；

5 アクリルフェニル基、アクリルトリル基のようなアクリルアリール基；

アクリロキシフェニル基、アクリロキトリル基のようなアクリロキシアリール基；

メタクリルフェニル基、メタクリルトリル基のようなメタクリルアリール基；

メタクリロキシフェニル基、メタクリロキトリル基のようなメタクリロキシアリール基；

10 ール基；

ビスクロヘプテニル基、(アクリロキシメチル) フェネチル基を例示することができる。これらの中でメタクリロキシアルキル基が特に好ましく用いられる。

上記式(1)における、 $X^1$ のうち加水分解可能な基としてのアルコキシ基およびアルケニルオキシ基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数1~4を有する。 $X^1$ のうち加水分解可能な原子としてのハロゲン原子としては例えばフッ素、塩素、臭素を挙げることができ、塩素およびフッ素が好ましく用いられる。

上記式(1)で表されるシラン化合物としては、例えば3-メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、3-メタクリロキシアルキルトリクロロシラン、  
20 ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルアミノトリメトキシシラン、(2-シクロヘキセニル-2-エチル)トリアルコキシシラン、アリルトリアルコキシシラン、5-(ビスクロヘプテニル)トリアルコキシシラン、  
25 (アクリロキシメチル)フェネチルトリアルコキシシラン、1,1-ビス(トリアルコキシシリルメチル)エチレン、ビス(トリエトキシシリル)エチレン、ビス(トリエトキシシリル)-1,7-オクタジエン、ブテニルトリエトキシシラン、1-クロロ-2-メチルアリルトリクロロシラン、2-(クロロメチル)

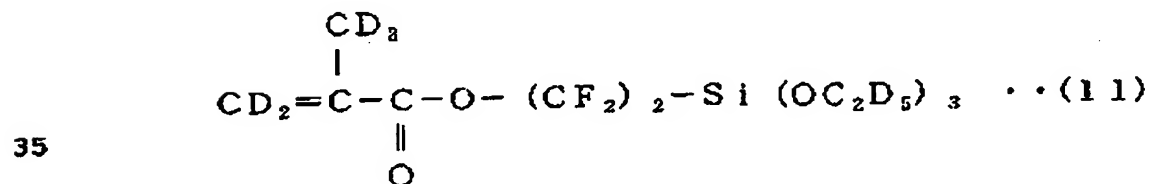
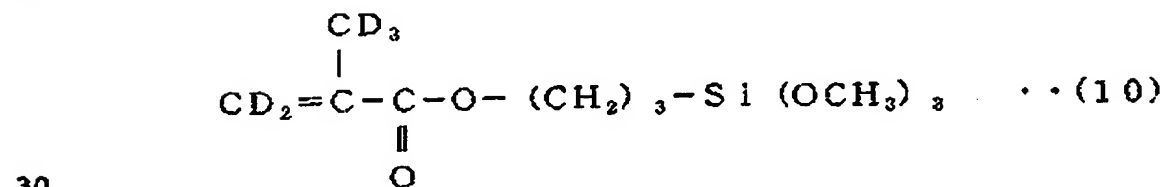
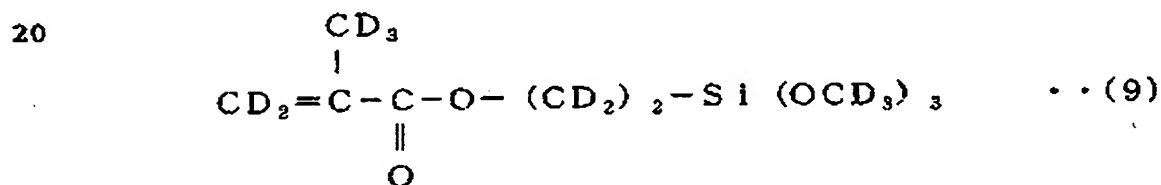
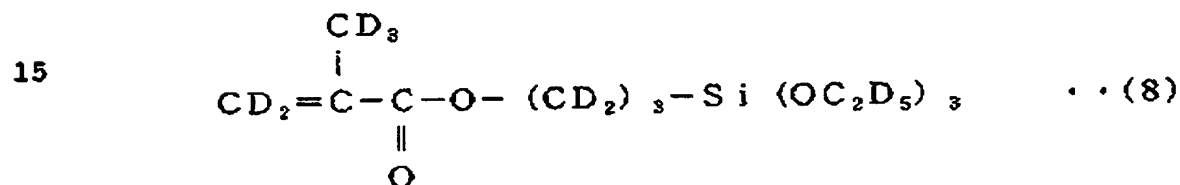
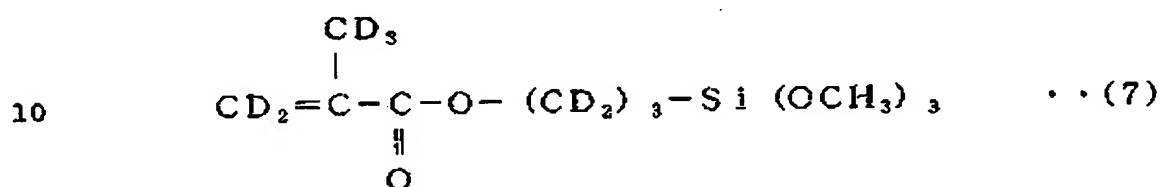
アリルトリクロロシラン、[2-(3-シクロヘキセニル)エチル]トリクロロシラン、3-シクロヘキセニルトリクロロシラン、(4-シクロオクテニル)トリクロロシラン、(3-シクロペンタジエニルプロピル)トリエトキシシラン、5-ヘキセニルトリアルコキシシラン、O-(メタクリロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、(2-メチルプロペニル)トリメチルシラン、1,7-オクタジエニルトリエトキシシラン、7-オクテニルトリアルコキシシラン、(2,4-ペンタジエニル)トリアルコキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシランなどが例示できる。これらの中で、メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランが特に好ましく用いられる。

本発明の組成物Aにおいて、上記式(1)で表されるシラン化合物は、式(1)中の有機基R<sup>1</sup>の中の水素原子の合計個数の少なくとも40%が重水素(質量数が2または3の水素同位体、以下、「D」で表すことがある)、フッ素(F)、塩素(Cl)および臭素(Br)よりなる群から選ばれる少なくとも一種の置換原子で置換されている。水素原子の合計個数の少なくとも60%が上記置換原子で置換されていることが好ましく、少なくとも80%が上記置換原子で置換されていることがさらに好ましく、100%が上記置換原子で置換されていることが特に好ましい。上記少なくとも一種の置換原子の中で、重水素が特に好ましく用いられる。

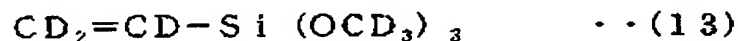
上記式(1)中のX<sup>1</sup>がアルコキシ基またはアルケニルオキシ基である場合、少量のアルコキシ基またはアルケニルオキシ基が膜中に残存することがあるので、X<sup>1</sup>は重水素で置換されたアルコキシ基またはアルケニルオキシ基であることが好ましい。

上記式(1)で表されるシラン化合物(以下成分(1)ということがある。)としては、例えば下記式(7)で表される重水素化(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン-d11)、下記式(8)で表される重水素化(3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン-d26)、下記式(9)で表される重水素化(3-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン-d18)、下記式(1

0) で表される重水素化(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン-d  
5)、下記式(11)で表される重水素化フッ素化(3-メタクリロキシエチル  
トリエトキシシラン-d20)、下記式(12)で表される重水素化アリルトリ  
メトキシシラン-d13、下記式(13)で表される重水素化ビニルトリメトキ  
5 シシラン-d11および下記式(14)で表されるフッ素化アルキルトリアルコ  
キシシランなどを挙げるができる。



35



(式(14)中、 $n=2\sim 15$ であり、 $X$ はメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基であり、但しアルコキシ基の水素原子は重水素原子で置換されていてもよい)

- 10 本発明における組成物Aは、前記化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物を含む。この化合物の縮合反応物の縮合度があまり大きすぎると、沈殿が生じやすくなるので、縮合度は500以下であることが好ましい。組成物Aは式(1)の化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物の他に光開始剤および水ならびに必要な応じて溶媒および加水分解触媒を含む。

- 15 水は前記化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物の加水分解・脱水縮合反応を完成させるために必要である。通常の水( $\text{H}_2\text{O}$ )を用いてもよいが、得られる光透過性材料中にごく少量残留することがあり、その場合には、OH基の振動吸収が通信波長帯域に重なって光透過性を妨げるおそれがあるので、重水( $\text{D}_2\text{O}$ )を用いるのが好ましい。水は加水分解に必要な化学量論比以上加えることが好ましい。水の添加量が化学量論比より少ないとゲル化のための熱処理時に未反応のアルコキシシランが残るからである。通常、水の添加量は、触媒水溶液の水も含めて、必要な化学量論比の0.8~30倍であり、モル比で表して、成分(1)に対して1~20倍が好ましく、より好ましくは2~10倍である。

- 25 溶媒としてはアルコールが好ましく用いられる。アルコールとしては、炭素数1~4の低級アルコール、特に沸点が低いメタノール、エタノールが好適に用いられる。その理由は加水分解後に、比較的到低い温度の熱処理で速やかに溶液中からアルコールを除去できるからである。加えるアルコールの量は、モル比で表して、成分(1)に対して0.3~5倍が好ましく、より好ましくは0.5~1.

5 倍である。また通信波長帯域における光の高透過率を得るため、水素原子が重水素原子で置換されたアルコール類を用いるのがより好ましい。なお、アルコールは上記加水分解反応時に生成されることもあるので、必ずしも必須ではない。

- 触媒としては酸触媒が好ましく用いられる。酸触媒としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、しゅう酸、塩酸、硝酸、硫酸のうち少なくとも一つの酸触媒を水溶液の形で用いることが好ましい。この場合についても、通信波長帯域における高光透過率を得るため、水素原子が重水素原子で置換された酸を用いるのがより好ましい。添加する酸触媒の量は、酸の種類およびプロトン酸としての強さ（弱酸、強酸）によって異なるが、少なすぎると加水分解・脱水縮合反応の進行が遅くなり、多すぎると縮合反応が進みすぎて分子量が大きくなりすぎ、沈殿物や塗布液のゲル化を生じやすくなるので好ましくない。したがって添加する酸触媒の量は、例えば、酸触媒として塩酸を用いる場合については、モル比で表して、成分（1） 1モルに対して、0.01ミリモル～10ミリモルが好ましく、より好ましくは0.05ミリモル～7ミリモルである。

- 15 光開始剤は、組成物A中の重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基に光を照射させた際に光重合を促進させるものであり、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシル-1-フェニルケトン（CIBA社、「イルガキュア184」）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（Merck社、「ダロキュア1173」）、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（Merck社、「ダロキュア1116」）、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（CIBA社、「イルガキュア651」）等を用いることができる。光開始剤の添加量は、好ましくは成分（1） 1モルに対して、0.001～0.2モル、または組成物Aに対して0.1～20重量%である。

- 25 組成物Aには、諸種の添加剤を加えてもよい。例えば膜厚みを大きくする膜厚増加剤、増粘剤、レベリング剤、フローコントロール剤などがこれらの例として挙げられる。例えば、ジメチルポリシロキサンなどのシリコーン、ポリエチレングリコールなどのグリコール類を例示できる。これらの添加剤についても、水素

原子が重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれた原子で置換されているものが好ましい。

- 次に組成物Bについて説明する。式(2)において、 $M^1$ はSi、Al、Zr、GeまたはTiであり、そして $X^2$ は加水分解可能な基または原子である。 $X^2$ としては、例えばアルコキシ基、アルケニルオキシ基またはハロゲン原子を挙げることができる。 $X^2$ の加水分解可能な基としてのアルコキシ基およびアルケニルオキシ基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数1~4を有する。 $X^2$ の加水分解可能な原子としてのハロゲン原子としては例えばフッ素、塩素、臭素を挙げることができ、塩素およびフッ素が好ましく用いられる。 $X^2$ のアルコキシ基およびアルケニルオキシ基としては重水素で置換されたアルコキシ基およびアルケニルオキシ基が好ましい。上記式(2)で表される金属化合物(以下成分(2)ということがある)としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシアルミニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラクロロシラン、テトラクロロアルミニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラクロロチタン、テトラメトキシゲルマン、テトラエトキシゲルマン、テトライソプロポキシゲルマンを例示することができる。またジ-*s*-ブトキシアルミノキシトリエトキシシランのような異種金属アルコキシドも用いられる。これらの中でアルコキシ基を有する金属化合物は、そのアルコキシ基中の水素原子の合計個数の少なくとも40%(より好ましくは少なくとも60%、さらに好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは100%)が、重水素、フッ素、塩素および臭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素の原子で置換された化合物が好ましく用いられる。例えば下記式(15)で表される重水素化テトラメトキシシラン、下記式(16)で表される重水素化テトラエトキシシラン、下記式(17)で表される重水素化テトラブトキシアルミニウム、下記式(18)で表される重水素化テトラプロポキシジルコニウム、下記式(19)で表される重水素化テトラブトキシジルコニウム、下記式(20)で表される重水素化テトライソプロポキシチタン、下記式(21)で表

される重水素化テトラブトキシチタン、下記式(22)で表される重水素化テトラメトキシゲルマンおよび下記式(23)で表される重水素化テトラエトキシゲルマンを挙げることができる。

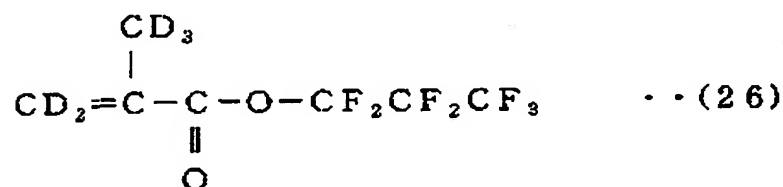
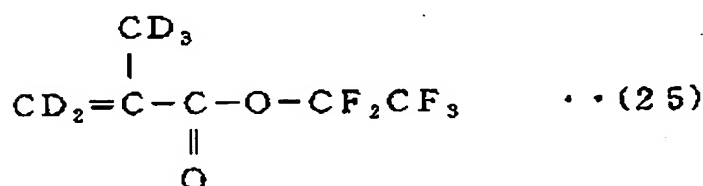
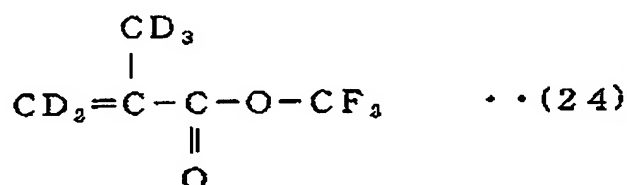
- 5     $\text{Si}(\text{OCD}_3)_4 \quad \dots (15)$   
       $\text{Si}(\text{OCD}_2\text{CD}_3)_4 \quad \dots (16)$   
       $\text{Al}(\text{OCD}_2\text{CD}_2\text{CD}_2\text{CD}_3)_4 \quad \dots (17)$   
       $\text{Zr}(\text{OCD}_2\text{CD}_2\text{CD}_3)_4 \quad \dots (18)$   
       $\text{Zr}(\text{OCD}_2\text{CD}_2\text{CD}_2\text{CD}_3)_4 \quad \dots (19)$   
 10    $\text{Ti}(\text{OCD}(\text{CD}_3)_2)_4 \quad \dots (20)$   
       $\text{Ti}(\text{OCD}_2\text{CD}_2\text{CD}_2\text{CD}_3)_4 \quad \dots (21)$   
       $\text{Ge}(\text{OCD}_3)_4 \quad \dots (22)$   
       $\text{Ge}(\text{OCD}_2\text{CD}_3)_4 \quad \dots (23)$

- 15    式(2)で表される金属化合物(成分(2))はそのまま組成物B中に含有されていてもよいが、加水分解・脱水縮合反応物の形で含有されていてもよい。後者の場合は、縮合反応物の縮合度があまり大きすぎると、沈殿を生じるので、縮合度は500以下であることが好ましい。

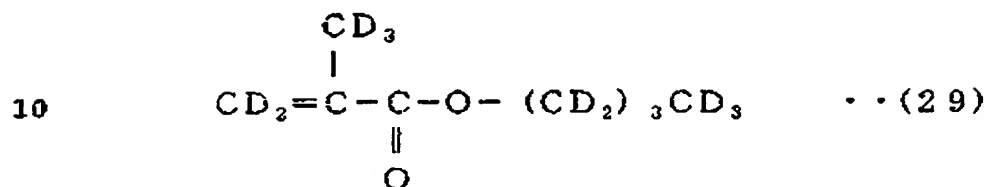
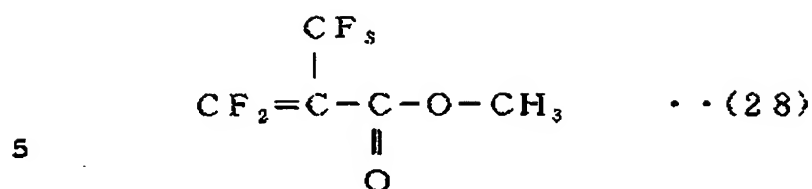
- 本発明の組成物Bで用いられる上記式(3)で表される感光性を有する(メ  
 20    タ)アクリル化合物について説明する。式(3)の $\text{R}^2$ のアルキル基としては炭素数が1~20のものが好ましく用いられ、また $\text{R}^2$ のケトアルキル基としては例えば $-\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$ が挙げられる。式(3)で表される  
      (メタ)クリル化合物としては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、  
 25    アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリロキシアセチルアセトネートが挙げられる。

     本発明における式(3)で表されるアクリル酸、メタクリル酸またはこれらの酸エステル(以下成分(3)ということがある)は、式(3)の中の水素原子の

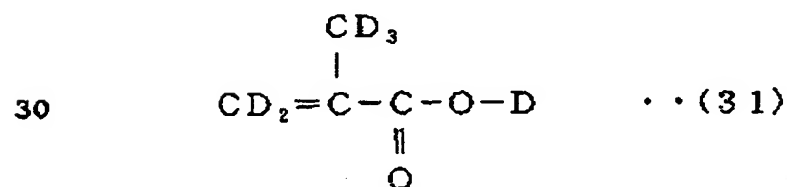
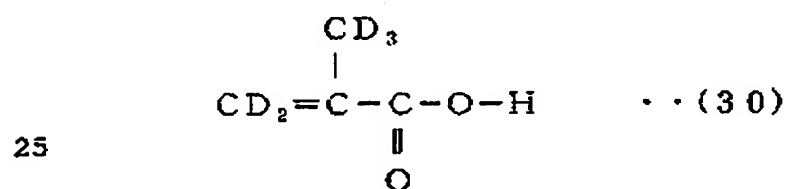
合計個数の少なくとも40%、好ましくは少なくとも60%、より好ましくは少なくとも80%、さらに好ましくは100%、が、重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも一種の置換原子で置換されている。その化合物の例としては、例えば下記式(24)で表される重水素化フッ素化メタクリル酸メチル、下記式(25)で表される重水素化フッ素化メタクリル酸エチル、下記式(26)で表される重水素化フッ素化メタクリル酸プロピル、下記式(27)で表される重水素化フッ素化メタクリル酸ブチル、下記式(28)で表されるメチルペンタフルオロメタクリレートおよび下記式(29)で表される重水素化メタクリル酸ブチルなどを挙げることができる。

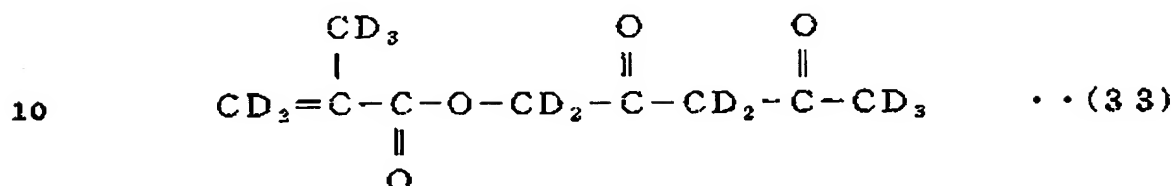
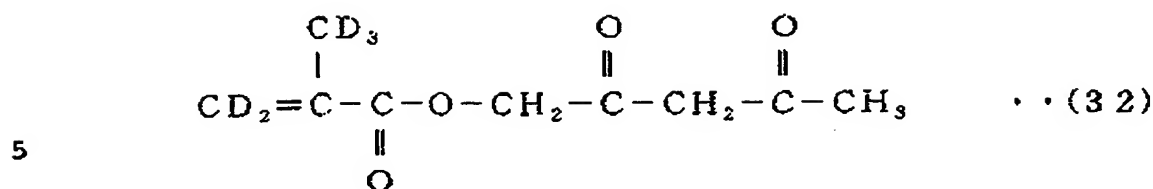






前記式(2)で表される化合物のM<sup>1</sup>が、Al、Zr、GeまたはTiである  
 15 場合には、この式(2)の化合物の加水分解・縮合反応を制御するために、成分  
 (3)は、成分(2)を安定化するものであることが望ましい。このような成分  
 (3)の例としては、例えばカルボン酸化合物、キレート試薬などが挙げられる。  
 かかる化合物としては、例えば、重水素化メタクリル酸、重水素化メタクリロキ  
 シアセチルアセトン化合物を挙げることができる。より具体的には、下記式(3  
 20 0)～(33)で表される化合物を挙げることができる。





組成物Bについて、成分(2)と成分(3)の割合について説明する。成分  
 15 (2)は、耐環境性、耐熱性に優れ、屈折率を高める無機成分を与える原料であ  
 り、一方、成分(3)は膜に可撓性を与え、材料組成物に感光性を与え、また膜  
 の屈折率を低める作用を有する。したがって成分(2)が多すぎると、膜の可撓  
 性および材料組成物の感光性が失われるので好ましくない。また成分(3)が多  
 すぎると、耐環境性、耐熱性が失われ、屈折率の調整できる範囲が小さくなるた  
 20 め好ましくない。成分(2)の好ましい範囲は、25～75モル%であり、より  
 好ましくは30～70モル%であり、さらに好ましくは40～60モル%である。  
 また成分(3)の好ましい範囲は、25～75モル%であり、より好ましくは3  
 0～70モル%であり、さらに好ましくは40～60モル%である。ここで、モ  
 ル%は成分(2)と成分(3)の合計モル数を基準としており、成分(2)のモ  
 25 ル数は式(2)で表される金属化合物としてのモル数を基準とする。

次に組成物Cにおける、各成分について説明する。前記式(4)で表されるシ  
 ラン化合物(以下成分(4)ということがある)について説明する。式(4)に  
 おいて、R<sup>3</sup>は重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基であり、X<sup>3</sup>は加水分  
 解可能な基または原子である。かかる有機基および加水分解可能な基または原子  
 30 としては、前記式(1)について記載したものと同一ものを挙げることができる。  
 但し、式(4)において、上記有機基は、それが持つ水素原子の合計個数の1部

または全部が重水素、フッ素、塩素または臭素である置換原子で置換されているもよいが、置換原子で必ずしも置換されている必要のない点が式(1)と異なっている。この成分(4)は膜に可撓性を与え、材料組成物に感光性を与え、また膜の屈折率を低める作用を有する。

- 5 式(5)で表される金属化合物(以下成分(5)ということがある)としては、組成物Bについて説明した式(2)で表される金属化合物と同じものを使用することができる。この成分は、耐環境性、耐熱性に優れ、屈折率を高める無機成分を与える原料である。

- 次に、式(6)で表されるアクリル酸、メタクリル酸、もしくはこれらの酸エステル(以下、成分(6)ということがある)について説明する。式(6)において、 $R^4$ は水素、アルキル基またはケトアルキル基であり、そしてZは水素またはメチル基である。かかるアルキル基およびケトアルキル基としては、前記式(3)について記載したものと同一ものを挙げるることができる。但し、式(6)において、式(6)中の水素原子の合計個数の1部または全部が重水素、フッ素、塩素または臭素である置換原子で置換されているもよいが、置換原子で必ずしも置換されている必要がない点で式(3)と異なっている。この成分(5)は、組成物および膜に感光性を与える原料である。
- 10  
15

- 組成物Cにおいて、上記成分(4)と成分(6)とは、式(4)中の有機基 $R^3$ が持つ水素原子と式(6)中の水素原子との合計個数に対し上記置換原子が少なくとも40%を占めるように用いられる。このような成分(4)と成分(6)の組合せは、成分(4)と成分(6)とがいずれも置換原子を有する組合せあるいは成分(4)と成分(6)のいずれか一方のみが置換原子を有する組合せであることができる。成分(4)が置換原子を有する場合には、式(4)中の有機基 $R^3$ が持つ水素原子の合計個数の少なくとも40%が置換原子で置換されているものが好ましく、また成分(6)が置換原子を有する場合には、式(6)中の水素原子の合計個数の少なくとも40%が置換原子で置換されているものが好ましい。また、上記置換原子としては重水素が好ましい。
- 20  
25

また式(6)の $R^4$ が水素およびアセチルアセトンに有する置換基である場合

には、この成分は成分（５）に配位して安定化する作用を有する。したがってこの場合は、成分（５） １モルに対して、成分（６）は１モル以上存在することが好ましい。成分（４）、成分（５）および成分（６）の好ましい範囲は、それぞれ、２０～８０モル％、１０～４０モル％および１０～４０モル％である。

- ５ ここで、モル％は成分（４）、成分（５）および成分（６）の合計モル数を基準としており、成分（４）のモル数は式（４）で表されるシラン化合物としてのモル数でありまた成分（５）のモル数は式（５）で表される金属化合物としてのモル数である。

- また、式（４）中の $X^3$ および式（５）中の $X^4$ のいずれか一方または両方が、  
10 重水素で置換されたアルコキシシル基またはアルケニルオキシ基であるのが好ましい。

- 上記の組成物Ｂ、および組成物Ｃに含有させる、水、溶媒および必要に応じて添加する、光開始剤、触媒、ならびに加えてもよい諸種の添加剤については、前記の組成物Ａについての説明がそのまま適用される。ただし、水、溶媒、および  
15 触媒の量は、組成物Ｂについては成分（２） １モルに対する値であり、組成物Ｃについては成分（４）および成分（５）の合計１モルに対する値である。そして光開始剤の量は、組成物Ｂについては成分（２） １モルに対する値であり、組成物Ｃについては成分（４）および成分（５）の合計１モルに対する値である。

- 上記光透過性材料形成用感光性組成物を用いて、光導波路を形成する方法について説明する。本発明の組成物Ａ、Ｂ、Ｃは重合性二重結合を有する。この重合性二重結合を重合させて高分子化したものの屈折率は、重合させずに脱水重縮合のみさせたものに比べて高くなる。光開始剤を有する感光性ゾルゲル液組成物を、少なくとも表面層が低屈折率の基材の表面に被覆して膜を形成し、その膜の上にスリット状の開口部（紫外線透過部）を有するホトマスクを配置し、紫外線をそ  
20 のホトマスクを通して膜に照射することにより、露光された部分に屈折率の高いコア層を形成することができる。紫外線照射のあと、加熱処理を行うことにより、紫外線照射による屈折率の変調を保持したままで、脱水重縮合を進行させて、膜を硬化させる。この方法の詳細は例えば「ゾルゲルプロセスを用いた集積光学の

新しい発展」(New developments in integrated optics using the Sol-gel process), P. Coudray, et al, p286-303, および「ゾルゲルおよび高分子フォトニックデバイス」(Sol-Gel and Polymer Photonic Devices), Mark P. Andrews, S. Iraj Najafi, Vol. CR68, SPIE (1997) に記載されている。

また、上記紫外線照射により、露光された二重結合部分を重合させて高分子化させることにより、この露光部分と未露光部分(未重合部分)の溶媒に対する溶解度の差を生じさせることができる。露光の後、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶剤に浸漬して、未露光部分を溶出させることにより、光の照射された部分のみをリッジ光導波路として形成することができる。(「ハイブリッド有機-無機材料に関する第1回研究会(1993年11月8~10日)」(1st European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials, Nov. 8-10, 1993) New Journal of Chemistry, Vol. 18, 1125-1134 (1994) 参照)

上記光透過性材料形成用感光性組成物(A, B, C)を、例えば基板の上に0.5  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ のウェット厚みで所定の形状に塗布して、膜を形成した後、紫外線を、照射される位置での光強度が1~200  $\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように、1秒~2分間、前記膜に照射して、その後100~150℃で10分~5時間加熱することにより硬化させて光導波路素子その他の光透過性材料が得られる。紫外線を照射する前の塗布膜の上に所定の場所的光透過率分布を有するホトマスクを配置し、紫外線照射後に溶剤で膜面を処理して非露光部分を溶解、除去し、その後100~150℃で10分~5時間加熱することにより硬化させて所定の形状構造を有する光透過性材料が得られる。

光透過性材料形成用感光性組成物の塗布膜は、基板表面に、スピンコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、メ

ニスカスコート法などのコーティング方法により得られ、均一なウェット膜厚、したがって硬化された均一な膜厚を有する光透過性材料膜を形成する。

本発明に用いる基材（または基板）としては、平板状、曲板状、棒状等の任意の形状のものが用いられる。基材として基材表面の反り量（基材の表面方向の単位長さあたりのその表面に垂直な方向の熱変形長さ）が小さいことが望ましい。反り量がこの範囲を越えると膜の成形過程において基板と膜が界面で剥離もしくは膜に亀裂を生じるおそれがあるので、基材の材料、寸法、形状を選ぶことが好ましい。

また、この基材は  $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  以下の線膨張率を有することが好ましい。基材の線膨張率が  $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  を超えると、例えばポリプロピレン（ $9 \sim 15 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）のような高い熱膨張係数を有するプラスチック基材の場合、オルガノポリシロキサン膜の成形過程において基材と膜が界面で剥離したり、膜に亀裂を生じるからである。通常の無機ガラスは  $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下の線膨張率を有する。また基材の少なくとも表面は酸化物であることが好ましい。もし膜と接する基材表面が酸化物でない場合、膜の成形過程において付着強度が下がり、場合によっては基材と膜が界面で剥離を生じるからである。好ましい基材の材質の例として、珪酸塩系ガラス、ホウ酸系ガラス、リン酸系ガラス等の酸化物ガラス、石英、セラミックス、金属、エポキシ樹脂、ガラス繊維強化ポリスチレンなどを挙げることができる。金属はそのままでは膜が接合しないが、あらかじめ金属の表面を酸化剤で処理しておけば基材として使用することができる。このなかでも、コストの点からは、フロートガラス（線膨張係数： $9.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）が好ましく、熱膨張係数の点からは、石英ガラス（線膨張係数： $8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）、ゼロ膨張ガラス（線膨張係数： $-3 \sim 0.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、商品名：ネオセラム、ゼロデュアガラス）が最も好ましい。また集積光学素子を製造する場合には、シリコン基板（線膨張係数： $41.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）を用いてもよい。

本発明の光透過性材料形成用感光性組成物中の、有機基中の水素原子の個数（ただし、加水分解・脱水反応により光透過性材料の外へ出てしまう水素原子を

除く)の少なくとも40%以上が、重水素、フッ素、塩素および臭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されている。C-D結合、C-F結合、C-Cl結合、C-Br結合に基づく光吸収帯はC-H結合のそれよりも長波長側にシフトして1.55 $\mu$ mおよび1.3 $\mu$ mの通信帯域から外れたところにくる。上記置換により、C-H結合に基づく吸収による、光透過性材料の1.55 $\mu$ mや1.3 $\mu$ mの通信帯域の透過性の低下を防ぐことができる。したがって、本発明によれば、通信帯域である1.55 $\mu$ mおよび1.3 $\mu$ m付近の透過性を損ねることなく所望の光導波路素子その他の光学素子を形成することができる。なお、フッ素置換した場合には、フッ素原子は撥水効果を有するので、吸湿に伴う光学素子の光損失増加を防止することができる。

次に本発明の光導波路の中にブラッグ回折格子を作製する方法について説明する。本発明の感光性ゾルゲル液組成物を用いて上述のように作成した、屈折率変調による光導波路および露光後リーチングによるリッジ型光導波路にブラッグ回折格子を書き込み(付加)する方法の一つとして、位相マスクを光導波路上に配置して、エキシマレーザー(波長:249nm(KrF)、193nm(ArF)など)の光を位相マスクを通して光導波路に照射することにより、膜の金属酸化物ネットワーク例えばシリカネットワークのSi-O-Si結合状態に変調を誘起し、屈折率差を生じさせて、回折格子を書き込む方法がある。

(M. P. Andrews, SPIE Vol. 3282, p50-54, (1998) 参照)

ブラッグ回折格子を書き込みする他の方法として、2光束干渉露光法(ホログラフィック法)などにより回折格子を書き込むことができる。この露光に用いる光源として、He-Cdレーザー(325nm、421nm)、Arレーザー(351nm)などを用いることができる。可視域に感光性を有するゾルゲル液組成物を用いたり可視光増感剤の添加により、Arイオンレーザー(514.5nm)により露光することも可能である。光照射により埋め込み型またはリッジ型の光導波路を作製する際に、光照射エネルギーを調整して、回折格子作成のためのホログラフィック露光ができるのに十分な2重結合部分を膜中に残す必要がある。

形成されるグレーティング（回折格子）の周期は、干渉露光法の場合については、干渉させるコヒーレントなレーザ光の干渉角度などによって制御できる。一方、位相マスク法の場合については位相マスクの溝周期によって制御することができる。このようなグレーティングの周期構造を光導波路のコア部に形成することにより、特定波長の光を選択的に反射する反射型の光フィルタを形成することができる。この光フィルタの反射光の波長、屈折率、屈折率（グレーティング）の周期との間には、下式の間係があることが知られている。

$$\lambda = 2 n_{eff} \cdot \Lambda$$

ここで、 $n_{eff}$ は光導波路を導波するモードに対する実効屈折率でありそして $\Lambda$ は屈折率の変化の周期である。例えば $1.55 \mu\text{m}$ の光を選択的に反射させる場合、本発明の光透過性材料形成用感光性組成物を用いると、屈折率は約1.5であるので、 $\Lambda$ は $0.5 \mu\text{m}$ となる。このようにして狭帯域光フィルタを得ることができる。また、グレーティングの周期 $\Lambda$ を光導波路のコア部の光が導波する軸方向にそって変化させることにより、チャープトグレーティングを有する広帯域幅光フィルタを得ることができる。

#### 実施例

以下、この発明の実施例について詳細に説明する。

重水素化アセトンシアンヒドリン（P1）の調製：

攪拌機、分液ロート、温度計を取り付けた500ml三口丸底フラスコを準備した。50g（95%、0.97モル）の粉末状シアン化ナトリウムを120mlの重水に溶かした溶液と1.23モルの重水素化アセトンをフラスコに入れた。フラスコを氷浴中に入れ、溶液を激しく攪拌した。液温が15℃に下がった後、反応溶液の温度を10～20℃に保った状態で、210ml（0.85モル）の40%重水素化硫酸を3時間かけて滴下した。酸の滴下終了後、15分間攪拌を継続し、フラスコをはずし静置させ、反応物を沈殿させた。重水素化アセトンシアンヒドリンからなる沈殿層をデカンテーションにより水相から分離した。混在している硫酸ナトリウムを濾過により分離除去し、濾過系を5mlの重水素化アセトンで3回洗浄した。得られた濾液・アセトン洗浄液の混合物を重水に加え、



25 ml のエーテルで3回抽出した。抽出液を重水素化アセトンシアンヒドリン層に混ぜ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。蒸留によりエーテルとアセトンを分離除去し、残留物を減圧下で蒸留した。重水素化アセトンシアンヒドリン ( $(\text{CD}_3)_2\text{C}(\text{OD})\cdot\text{CN}$ ) は  $78\sim 82^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$  で単離された。収量は 5.64 g (収率 77%) であった。

重水素化メタクリル酸 (P2) の調製:

1モルの重水素化アセトンシアンヒドリン (P1) と1モルの重水素化硫酸を混ぜ攪拌した。反応混合物から水を除去し重水素化メタクリル酸 ( $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COOD}$ ) (P2) を得た。

10 重水素化メタクリル酸メチル (P3) の調製:

1モルの重水素化メタクリル酸 (P2) と1モルの重水素化メタノール ( $\text{CD}_3\text{OH}$ ) を混ぜエステル化反応により重水素化メタクリル酸メチル ( $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COO}-\text{CD}_3$ ) (P3) を得た。

重水素化フッ素化メタクリル酸メチル (PF1) の調製:

15 1モルの重水素化メタクリル酸 (P2) と1モルのフッ素化メタノール ( $\text{CF}_3\text{OH}$ ) を混ぜエステル化反応により重水素化フッ素化メタクリル酸メチル ( $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COO}-\text{CF}_3$ ) (PF1) を得た。メタクリル酸メチル中の水素原子8個のすべてが重水素またはフッ素で置換されていた。

重水素化メタクリル酸アリル (メタクリル酸アリル-d5) (P4) の調製:

20 1モルの重水素化フッ素メタクリル酸 (上記P2) と1モルのアリルアルコールを混ぜエステル化反応により重水素化メタクリル酸アリル ( $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) (P4) を得た。

重水素化アリルアルコール (アリルアルコール-d6) (P5) の調製:

25 重水素化2-プロパノール (2-プロパノール-d8) を触媒存在下、脱水反応により重水素化プロピレン (プロピレン-d6) を得た。これを高温下で塩素化して塩化アリルに変換し、アルカリ条件下で重水を用いて加水分解し、重水素化アリルアルコール (アリルアルコール-d6,  $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{CH}_2\text{OD}$ ) (P5) を得た。

重水素化メタクリル酸アリル（メタクリル酸アリル-d 10）（P 6）の調製：

1モルの重水素化メタクリル酸（P 2）と1モルの重水素化アリルアルコール（P 5）を混ぜエステル化反応により重水素化メタクリル酸アリル（メタクリル酸アリル-d 10、 $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COO}-\text{CD}_2\text{CD}=\text{CD}_2$ ）（P 6）を

5 得た。

重水素化メタクリロキシプロピルトリクロロシラン（メタクリロキシプロピルトリクロロシラン-d 11）（P 7）の調製：

1モルのトリクロロシランと1モルの重水素化メタクリル酸アリル（メタクリル酸アリル-d 10）（P 6）を加え、反応させて重水素化メタクリロキシプロピルトリクロロシラン（メタクリロキシプロピルトリクロロシラン-d 11、 $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COO}(\text{CD}_2)_3-\text{SiCl}_3$ ）（P 7）を得た。

10

重水素化メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン-d 20）（P 8）の調製：

1モルの重水素化メタクリロキシプロピルトリクロロシラン（上記P 7）と3モルの重水素化メタノール（メタノール-d 4）を加え、反応させて重水素化メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン-d 20、 $\text{CD}_2=\text{C}(\text{CD}_3)\text{COO}(\text{CD}_2)_3-\text{Si}(\text{OCD}_3)_3$ ）（P 8）を得た。メタクリロキシプロピル基の中の水素原子11個すべてが重水素で置換されていた。

15

20 重水素化テトラエトキシシラン（TEOS-d 20、（P 9））の調製：

1モルの四塩化珪素と4モルの重水素化エタノール（エタノール-d 6）を加え、反応させて重水素化テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{D}_5)_4$ ）（P 9）を得た。

重水素化テトラプロポキシジルコニウム（テトラプロポキシジルコニウム-d 28）（P 10）の調製：

25

1モルの四塩化ジルコニウムと4モルの重水素化2-プロパノール（2-プロパノール-d 8）を加え、反応させて重水素化テトラプロポキシジルコニウム（ $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{D}_7)_4$ ）（P 10）を得た。

重水素化テトラブトキシジルコニウム (テトラブトキシジルコニウム-d 36)

(P 11) の調製:

- 1 モルの四塩化ジルコニウムと4モルの重水素化ブタノール (ブタノール-d 10) を加え、反応させて重水素化テトラブトキシジルコニウム ( $Zr(OC_4D_9)_4$ ) (P 11) を得た。

フッ素化アルキルシラン (P 12) の調製:

- 1, 4-ジビニルオクタフルオロブタン [ $(CF_2)_4(CH=CH_2)_2$ ]  
2. 54 g (0. 01 モル) とトリエトキシシラン 1. 64 g (0. 01 モル) を加え、室温で30分間攪拌した。これに触媒量の塩化白金酸を加え、室温で  
10 4時間攪拌した。遠心分離法により残留する触媒を除去したあと、未反応のトリエトキシシランおよび1, 4-ジビニルオクタフルオロブタンを減圧留去して、  
 $CH_2=CH(CF_2)_4(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$  (6-ビニル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロヘキシルトリエトキシシラン) を得た。  
ビニルヘキシル基の中の水素原子15個のうちの8個がフッ素で置換されていた。

15 組成物 (A 1) の調製:

- 重水素化メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (前記 P 8) 1 モルと0. 75 モル (0. 05 モルの重塩酸を含む) 重水溶液とを混合して2時間加水分解させた。この加水分解物が入ったビーカーの中に、さらに光開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (Merk社、  
20 キュア (Darocure) 1173) を全体の重量に対して2重量%になるようにビーカーの中に加えて、組成物 (A 1) を得た。

組成物 (A 2) の調製:

- 重水素化メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (前記 P 8) 1 モルと0. 75 モル (0. 05 モルの重塩酸を含む) 重水溶液とを混合して2時間加水分解  
25 させた。この加水分解物をビーカーの中に加え、さらに光開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (Merk社、  
キュア 1173) を全体の重量に対して2重量%になるようにビーカーの中に加えて、組成物 (A 2) を得た。

## 組成物 (B 1) の調製:

- 重水素化テトラエトキシシラン (P 9) 80 g、膜厚増加剤としてのポリジメチルシロキサン ( $\text{H}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n\text{OH}$ , Petrarch Systems, Inc、商品名「PS340」、分子量: 1700) 10 g、
- 5 重水素化テトラヒドロフラン ( $\text{C}_4\text{D}_4\text{O}$ ) 20 ml、重水素化イソプロパノール (2-プロパノール- $\text{d}8$ ) 30 ml、および重塩酸重水溶液 16 g (7 g の重塩酸を重水に溶解) をビーカーに入れて 80℃ で 30 分間還流攪拌した。これに、重水素化フッ素化メタクリル酸メチル (PF 1) を 4.75 g、および光開始剤としての 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
- 10 (Merk 社、「ダロキュア 1173」) を全体の重量に対して 2 重量% になるように、それぞれ加えて組成物 (B 1) を得た。

## 組成物 (B 2) の調製:

- 前記組成物 (B 1) の調製における、重水素化フッ素化メタクリル酸メチル (PF 1) の代わりに、同量のメチルペンタフルオロメタクリレート (前記式
- 15 (28)) を用いた以外は前記組成物 (B 1) の調製と同様にして行って組成物 (B 2) を得た。

## 組成物 (B 3) の調製:

- 組成物 (B 1) の調製における、重水素化フッ素化メタクリル酸メチル (PF 1) の代わりに、同量の重水素化メタクリル酸メチル (P 3) を用いた以外は、
- 20 前記組成物 (B 1) の調製と同様にして行って、組成物 (B 3) を調製した。

## 組成物 (B 4) の調製:

- 組成物 (B 1) の調製における、重水素化フッ素化メタクリル酸メチル (PF 1) の代わりに、同量の重水素化メタクリル酸アリル (P 4) を用いて、組成物
- (B 4) を調製した。

## 25 組成物 (B 5) の調製:

組成物 (B 1) の調製において使用した、重水素化テトラエトキシシラン (P 9)、重水素化テトラヒドロフラン ( $\text{C}_4\text{D}_4\text{O}$ )、重水素化イソプロパノール (2-プロパノール- $\text{d}8$ )、重塩酸重水溶液および重水素化フッ素化メタクリ

ル酸メチル (P F 1) の代わりに、それぞれ同量のテトラエトキシシラン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、塩酸水溶液およびメタクリル酸メチルを用いて、組成物 (B 5) を調製した。

組成物 (C 1) の調製：

- 5     0.75モル当量 (0.05モルの重塩酸を含む) 重水溶液であらかじめ2時間加水分解した重水素化メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (P 8) と、1モル当量の重水素化メタクリル酸 (P 2) で安定化した重水素化テトラプロポキシジルコニウム (P 10) を、P 8 : P 10 : P 2 = 10 : 4 : 4 のモル比になるようにビーカーの中に加えた。これに重水を重水素化テトラプロポキシジルコニウム (P 10) に対して2モル当量加え2時間撹拌した。これに光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (Merk社、「ダロキュア1173」) を全体の重量に対して2重量%加えて、組成物 (C 1) を得た。
- 10

組成物 (C 2) の調製：

- 15     組成物 (C 1) の調製において、重水素化テトラプロポキシジルコニウム (P 10) の代わりに、重水素化テトラブトキシジルコニウム (P 11) を用いて、組成物 (C 2) を得た。

光導波路形成液組成物 D 1, D 2 の調製：

- 20     原料 P 12 を 0.37 g、0.1モル/lの塩酸を 0.168 g、ジエトキシシロキサン-s-ブチルアルミネートを 0.46 g、テトラエトキシシラン 1.0 g、イソプロパノールを 0.3 g、水を 0.4 g 加え、室温で24時間反応させた (液組成物 D 1)。これに光開始剤として「Darocure 1173」を全重量に対して3重量%添加して液組成物 D 2 を得た。

### 実施例 1

- 25     光導波路 (1) の作製：

3  $\mu$ m の膜厚みの SiO<sub>2</sub> 層 (屈折率 1.46) を被覆したシリコン (Si) 基板 (2 × 2 cm) をイソプロパノール中で20分間超音波洗浄し、純水中でさらに20分間超音波洗浄した。これに組成物 (A 1) を滴下し、スピンコート

- して組成物を均一に成膜した。これを100℃で30分間加熱して乾燥した。ホ  
トマスク（2 cm×2 cmの大きさでその中央に長さ2 cmで幅が8 μmの細  
長い光透過部を設けた）を膜面に乗せ、30 cmの距離から5 eV（波長365  
nm）の紫外線を1分間照射した。膜面における紫外線の強度は10 mW/cm<sup>2</sup>  
5 であつた。この照射により、膜中の露光部分では、メタクリロキシプロピルト  
リメトキシシランのメタクリロキシ基が有する重合性炭素-炭素二重結合が開い  
てメタクリロキシプロピルトリメトキシシランの重合体（イソプロパノールに非  
溶解）が生成される。しかし非露光部分はそのような重合体は生成されずイソプ  
ロパノールに溶解性を有する。露光終了後、基板をイソプロパノール中に浸漬し  
10 て非露光部分を溶解した。120℃で2時間乾燥することにより、メタクリロキ  
シプロピルトリメトキシシランの脱水縮合反応が完成して、シリコン基板上のS  
iO<sub>2</sub>層上の8 μm×8 μmで長さ2 cmのリッジ型光導波路（1）（コア部屈  
折率1.48）を得た。光損失については、0.42 dB/cm（波長1.55  
μmの光）、0.02 dB/cm（波長1.3 μmの光）であつた。
- 15 なお、光導波路素子の光損失は以下のようにして測定した。波長が1.55 μ  
m（および1.3 μm）のレーザ光を光ファイバを通してコリメータレンズで光  
導波路のコア部に導入し、透過光を光パワーメータおよび光スペクトルアナライ  
ザで検出した。

## 実施例2

### 20 光フィルタ（1）の作製：

- 石英ガラス板（線膨張係数： $5.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、屈折率：1.460（波  
長633 nmの光）、寸法：20 mm×20 mm×2.0 mm）をイソプロパノ  
ール中で20分間超音波洗浄し、純水中でさらに20分間超音波洗浄した。これ  
に組成物（B1）を滴下し、スピンコートして組成物を均一に塗布された膜とし  
25 た。これを60℃で30分間加熱して乾燥した。この乾燥により膜中の重水素化  
テトラエトキシシランの加水分解および縮重合反応が進行した。ついで2光束干  
渉露光法によりHe-Cdレーザ（波長：325 nm）を膜面に1分間照射した。  
膜面での干渉縞の露光部分の紫外線強度は10 mW/cm<sup>2</sup>であつた。その後、

- 120℃で1時間加熱した。これにより0.5 μm周期の位相型（屈折率変調型）グレーティングを有する光フィルタを得た。膜の平均屈折率は、1.480（633 nm）、膜厚は3.0 μmであり、位相型（屈折率変調型）グレーティングを有する平面光導波路が形成されていることを確認した。挿入損失について
- 5 は、0.82 dB/cm（1.55 μm）、0.04/cm（1.3 μm）であった。なお、得られた膜は、シリカがネットワークを構成し、そのネットワークの空隙に重水素化メタクリル酸メチルの重合体が存在するような構造になっていると推定される。そして膜中の干渉縞の光強度の大きな部分（幅約210 nm、光強度最大部分同士の間隔420 nm）では、重合度の大きな重水素化フッ素化メ
- 10 タクリル酸メチルの重合体が生成されており、干渉縞の光強度の小さい部分（幅約210 nm）では、重水素化フッ素化メタクリル酸メチルの重合体が生成されないか、または重合度の小さな重水素化フッ素化メタクリル酸メチルの重合体が生成されている。重合度の大きな重水素化メタクリル酸メチル重合体はその単量体および重合度の小さな重水素化メタクリル酸メチル重合体よりも高い屈折率を
- 15 有するので、干渉縞が露光されたコア部分は干渉縞が露光されないコア部分の屈折率よりも高い屈折率（屈折率の差約0.0001）を有するようになり、位相型グレーティングが形成され则认为られる。

### 実施例3

#### 光導波路（2）の作製：

- 20 3 μmの膜厚みのSiO<sub>2</sub>層（屈折率1.46）が被覆されたシリコン基板（1.0×2.0×2.0 mm）をイソプロパノール中で20分間超音波洗浄し、純水中でさらに20分間超音波洗浄した。これに組成物（C1）を滴下し、スピコートして組成物を均一に成膜した。これを100℃で30分間加熱して乾燥した。実施例1で用いたのと同じホトマスク（8 μmピッチ）を膜面に乗せ、3
- 25 0 cmの距離から5 eVの紫外線を約1分間照射した。この照射により、膜中の露光部分では、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび重水素化メタクリル酸のメタクリロキシ基が有する重合性炭素-炭素二重結合が開いてメタクリロキシプロピルトリメトキシシランの重合体およびメタクリル酸の重合体（と

- もにイソプロパノールに非溶解)が生成される。しかし非露光部分はそのような重合体は生成されずイソプロパノールに溶解性を有する。露光終了後、基板をイソプロパノール中に浸漬して非露光部分を溶解、除去した。ついで120℃で2時間乾燥することにより、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの脱水縮合反応が完成して、実施例1で得られたのと同じ寸法の8 $\mu$ m $\times$ 8 $\mu$ mで長さ20mmのリッジ型光導波路(2)を得た。コアの屈折率は1.501であった。実施例1と同様に光損失を測定したところ、0.43dB/cm(波長1.55 $\mu$ mの光)、0.03/cm(波長1.3 $\mu$ mの光)であった。

#### 実施例4

- 10 光フィルタ(2)の作製:

実施例3で得たリッジ型光導波路(2)の上に周期構造 $\Lambda=1055$ nmの位相マスクを、その平行刻線が導波路の長さ方向に垂直になるように乗せ、波長が193nmのエキシマーレーザを用いて光照射して、光導波路のコア部の内部にわたってコア部の長軸方向に垂直にグレーティングを直接形成した。マスクを通過して露光された約1 $\mu$ m間隔の高分子部分(メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの重合体およびメタクリル酸の重合体)はさらにその重合度が高くなり、露光されなかった高分子部分よりも高い屈折率を有するようになるために、グレーティングが形成されたものと思われる。

#### 実施例5

- 20 光導波路(3)の作製:

実施例1の光導波路(1)の作製における、組成物(A1)の代わりに組成物(A2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、リッジ型光導波路(2)を得た。光損失については、0.87dB/cm(1.55 $\mu$ m)、0.04/cm(1.3 $\mu$ m)であった。

- 25 実施例6

光フィルタ(3)の作製:

実施例2の光フィルタ(1)の作製における、組成物(B1)の代わりに、組成物(B2)を用いた以外は実施例2と同様にして行った。膜の屈折率は、1.



475 (633 nm)、膜厚は、3.3  $\mu\text{m}$ で位相型（屈折率変調型）グレーティングを有する平面光導波路が形成されていることを確認した。挿入損失については、0.89 dB/cm (1.55  $\mu\text{m}$ )、0.07/cm (1.3  $\mu\text{m}$ )であった。

#### 5 実施例7

光フィルタ（4）の作製：

実施例2の光フィルタ（1）の作製における、組成物（B1）の代わりに、組成物（B3）を用いた以外は実施例2と同様にして行った。膜の屈折率は、1.480 (633 nm)、膜厚は、3.0  $\mu\text{m}$ で位相型（屈折率変調型）グレーティングを有する平面光導波路が形成されていることを確認した。挿入損失については、0.82 dB/cm (1.55  $\mu\text{m}$ )、0.05/cm (1.3  $\mu\text{m}$ )であった。

#### 実施例8

光フィルタ（5）の作製：

15 実施例2の光フィルタ（1）の作製における、組成物（B1）の代わりに、組成物（B4）を用いた以外は実施例2と同様にして行った。膜の屈折率は、1.481 (633 nm)、膜厚は、2.8  $\mu\text{m}$ で位相型（屈折率変調型）グレーティングを有する平面光導波路が形成されていることを確認した。挿入損失については、0.93 dB/cm (1.55  $\mu\text{m}$ )、0.08/cm (1.3  $\mu\text{m}$ )であった。

#### 実施例9

光導波路（4）の作製：

3  $\mu\text{m}$ の膜厚みのSiO<sub>2</sub>層（屈折率1.46）が被覆されたシリコン基板（1.0×2.0×2.0 mm）をイソプロパノール中で20分間超音波洗浄し、  
25 純水中でさらに20分間超音波洗浄した。これに組成物（B5）を滴下し、スピコートして組成物を均一に成膜した。これを100℃で30分間加熱して乾燥した。ホトマスク（8  $\mu\text{m}$ ピッチ）を膜面に乗せ、30 cmの距離から5 eVの紫外線を照射した。露光終了後、基板をイソプロパノール中に浸漬して非露光部

分を溶解した。120℃で2時間乾燥して、リッジ型光導波路(4)を得た。

#### 実施例10

光導波路(5)の作製:

- 実施例3の光導波路(2)の作製において、組成物(C1)の代わりに、組成物(C2)を用いた以外は実施例10と同様にして光導波路(5)を作製した。

#### 実施例11

回折格子付き光導波路の作製:

- 膜厚みが2 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>膜(屈折率1.46)を被覆したシリコン基板上に、液組成物D2をスピコートし、60℃で30分間乾燥した。ついでその上に液組成物D1をスピコートで塗布し、60℃で30分間乾燥した。この基板を成膜した膜の上部に6 $\mu$ mの幅、長さ2cmのスリット状開口部を有するホトマスクを載せ、紫外線ランプで30秒間光照射した。液組成物D2の層は、ホトマスクの開口部から、液組成物D1の層を通過してきた紫外線により露光される。D2層の露光部分において、ビニル基含有フッ素化アルキルシラン(P12)の重合が進行し、D2層の非露光部分ではビニル基含有フッ素化アルキルシランはほとんど進行しない。その結果、光導波路のコアに相当するD2層の露光部分は1.488の屈折率を有し、光導波路のクラッド(側部)に相当するD2層の非露光部分は1.485の屈折率を有するようになる。このようにして、厚み8 $\mu$ mのコア層(n=1.488)および、厚み4 $\mu$ mのオーバークラッド層(D1層)(n=1.485)を有する埋め込み型光導波路を作製した。

- 前記作製した埋め込み型光導波路上に、He-Cdレーザによる2光束干渉露光法により、ブラッグ回折格子を作製した。325nm光を $\theta = 21.8^\circ$  ( $\theta$ :光導波路平面の法線からの傾き)で照射し、150℃で30分間加熱する。干渉露光法により露光されたコア層部分においては、ビニル基含有フッ素化アルキルシランの重合が更に進行し、露光されないコア層部分においては、ビニル基含有フッ素化アルキルシランの重合はそれ以上進行しない。その結果、光導波路のコア層の内部に、前記重合が進行した高屈折率部分と前記重合が進行しない低屈折率分とが形成される。これによりブラッグ回折格子が光導波路のコア層に形

成される。得られたブラッグ回折格子付き光導波路について、スペクトルアナライザーによる測定を行ったところ、ブラッグ反射による損失ピークは1300nmであった。1550nmの光を導波し、伝搬損失を評価したところ0.4dB/cmの値を得た。

#### 5 比較例1

実施例1で使用した組成物(A1)において、重水素化メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(P8)の代わりに重水素化されていないメタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて調製した組成物を用いて、その他は実施例1と同様にして光導波路を作製した。光損失については、3.5dB/cm(1.55μm)、0.55dB/cm(1.30μm)であった。

#### 比較例2

光フィルタ(5)の作製:

実施例2の光フィルタ(1)の作製における、組成物(B1)の代わりに、組成物(B5)を用いた以外は実施例2と同様にして光フィルタ(5)を作製した。膜の屈折率は、1.480(633nm)、膜厚は、3.1μmで位相型(屈折率変調型)グレーティングを有する平面光導波路が形成されていることを確認した。挿入損失については、9.50dB/cm(1.55μm)、5.08/cm(1.3μm)であった。

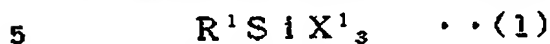
本発明によれば、通信に使われる波長帯域における透明性が高く、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の特性が高く、また簡便にグレーティングを形成でき、実装モジュールに容易に組み込める光学部品形成材料感光性組成物を提供できる。

また本発明の重合性置換基を有するシリコン化合物は、その水素原子が、水素原子の合計個数の少なくとも40%が、重水素、フッ素、塩素および臭素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の原子で置換されているため、C-H基の量を減じるために有機成分比率の高いメタクリロキシプロピルメチルジクロロシランを加えたり、C-H基の量を減じてかつ感光性を発現するために有機成分比率の高いヘプタデカフルオロデシルメタクリレートを加える必要がない。この結果、有機成分と無機成分の割合を広い範囲でコントロールできる材料組成物を

提供できる。また本発明の重合性置換基を有するシリコン化合物の重合性置換基は、光加工性に優れているため、光微細加工の材料として用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. シラン化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、光開始剤および水を含む光透過性材料形成用感光性組成物であって、前記シラン化合物は下記式(1)



ここで $R^1$ は、重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基であり、そして $X^1$ は加水分解可能な基または原子である、但し有機基 $R^1$ が持つ水素原子の合計個数の少なくとも40%は重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも一種の置換原子で置換されているものとする、

10 で表されることを特徴とする光透過性材料形成用感光性組成物。

2. 前記有機基がアルケニル基である請求項1に記載の感光性組成物。

3. 前記有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基またはメタクリル基である  
15 請求項1に記載の感光性組成物。

4. 前記有機基が、ビニル基、ビニロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アクリル基、アクリロキシ基、メタクリル基もしくはメタクリロキシ基で修飾されたアルキル基もしくはアリール基である請求項1に記載の感光性組成物。

20

5. 前記有機基がメタクリロキシアルキル基である請求項4に記載の感光性組成物。

6. 前記少なくとも一種の置換原子が重水素である請求項1～5のいずれかに記載の感光性組成物。  
25

7. 前記 $X^1$ が、重水素で置換されたアルコキシ基またはアルケニルオキシ基である請求項1～6のいずれかに記載の感光性組成物。

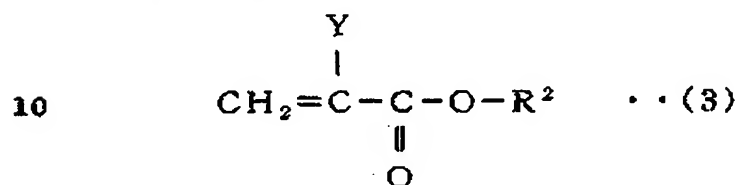
## 8. (A) 下記式 (2)



ここで $M^1$ はSi、Al、Zr、GeまたはTiでありそして $X^2$ は加水分解  
5 可能な基または原子である、

で表される金属化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、

## (B) 下記式 (3)



ここで $R^2$ は、水素、アルキル基、またはケトアルキル基でありそしてYは水  
素またはメチル基である、但し式 (3) 中の水素原子の合計個数の少なくと  
15 も40%は重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なく  
とも一種の置換原子で置換されているものとする、

で表されるアクリル酸、メタクリル酸またはこれらの酸エステル、

## (C) 光開始剤および (D) 水

を含むことを特徴とする光透過性材料形成用感光性組成物。

20

9. (A) 成分を上記式 (2) で表される金属化合物として25~75モル%お  
よび (B) 成分を75~25モル%で含有する、但しモル%は上記式 (2) で表  
される金属化合物としての (A) 成分のモル数と (B) 成分のモル数の合計モル  
数を基準とする、請求項8に記載の感光性組成物。

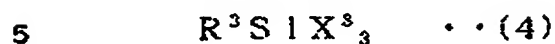
25

10. 上記式 (3) において、前記少なくとも一種の置換原子は重水素である請  
求項8または9に記載の感光性組成物。

11. 上記式 (2) において、前記 $X^2$ が、重水素で置換されたアルコキシ基

またはアルケニルオキシ基である請求項8～10のいずれかに記載の感光性組成物。

## 12. (A') 下記式 (4)



ここで $R^3$ は、重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基でありそして $X^3$ は加水分解可能な基または原子である、但し有機基 $R^3$ が持つ水素原子の合計個数の1部または全部が重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換原子で置換されていてもよい、

10 で表されるシラン化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、

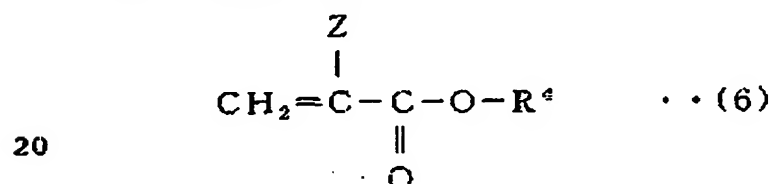
## (B') 下記式 (5)



ここで $M^2$ はSi、Al、Zr、GeまたはTiでありそして $X^4$ は加水分解可能な基または原子である、

15 で表される金属化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物、

## (C') 下記式 (6)



ここで $R^4$ は水素、アルキル基、またはケトアルキル基でありそしてZは水素またはメチル基である、但し式(6)中の水素原子の合計個数の1部または全部が重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも

25 1種の置換原子で置換されていてもよい、

で表されるアクリル酸、メタクリル酸もしくはこれらの酸エステル、

(D') 光開始剤および(E') 水を含含有してなりそして成分(A') および成分(C') を、式(4)中の有機基 $R^3$ が持つ水素原子と式(6)中の水素原子の合計個数に対し上記置換原子が少なくとも40%を占めるように用いる、

ことを特徴とする光透過性材料形成用感光性組成物。

13. (A') 成分を上記式 (4) で表されるシラン化合物として 20 ~ 80 モル%、(B') 成分を上記式 (5) で表される金属化合物として、10 ~ 40 モル%および (C') 成分を 10 ~ 40 モル%で含有する、但しモル%は上記式 (4) で表されるシラン化合物としての (A') 成分のモル数と上記式 (5) で表される金属化合物としての (B') 成分のモル数と (C') 成分のモル数の合計モル数を基準とする、請求項 12 に記載の感光性組成物。
- 10 14. 前記置換原子は重水素である請求項 12 または 13 に記載の感光性組成物。
- 15 15. 前記式 (4) 中の  $X^3$  および前記式 (5) 中の  $X^4$  のいずれか一方または両方が、重水素で置換されたアルコキシル基またはアルケニルオキシ基である請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の光透過性材料形成用感光性組成物。
16. 請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の光透過性材料形成用感光性組成物を用いてなる光導波路素子。
17. 請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の光透過性材料形成用感光性組成物を用いてなる、グレーティングを有する光導波路素子。
- 20 18. 少なくとも表面層が低屈折率を有する基板の表面に、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の光透過性材料形成用感光性組成物を適用して膜を形成し、その膜の上に配置したホトマスクを通して紫外線を照射し、溶剤を適用して紫外線が照射されていない膜部分を溶剤で溶解して除去し、その後に加熱硬化してコアを形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法。
- 25 19. 少なくとも表面層が低屈折率を有する基板の表面に、請求項 1 ~ 15 のい



いずれか1項に記載の光透過性材料形成用感光性組成物を適用して膜を形成し、その膜の上に配置したホトマスクを通して紫外線を照射し、その後に加熱硬化してコアを形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法。

- 5 20. 請求項18または19記載の前記光導波路素子の上に、干渉露光法または位相マスク法により紫外線を照射し、ついで加熱硬化して前記光導波路のコア層に回折格子を形成させることを特徴とする、回折格子付き光導波路素子の製造方法。
- 10 21. 少なくとも表面層が低屈折率を有する基板の表面に、請求項1～15のいずれか1項に記載の光透過性材料形成用感光性組成物を適用して膜を形成し、ついでその膜に干渉露光法または位相マスク法により紫外線を照射した後、加熱硬化することを特徴とする、回折格子付き平面光導波路素子の製造方法。

- 15 22. 下記式(7)



- ここで $R^5$ は、ビニル基、アリル基、アクリル基またはメタクリル基であるか、あるいはビニル基、ビニロキシ基、アリル基、アリロキシ基、アクリル基、アクリロキシ基、メタクリル基もしくはメタクリロキシ基で修飾されたアルキル基もしくはアリール基であり、そして $X^6$ はアルコキシ基、アルケニルオキシ基またはハロゲン原子である、但しこれらの $R^5$ の基中の水素原子の合計個数の少なくとも40%は重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも一種の置換原子で置換されているものとする、
- 20 で表されるシラン化合物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07949

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/075, C08L83/07, C08G77/20, G02B6/12, C08J7/18, G02B5/18, G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/075, C08L83/07, C08G77/20, G02B6/12, C08J7/18, G02B5/18, G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 10-253845, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 25 September, 1998 (25.09.98) (Family: none)	1, 4, 6, 16-22 2, 3, 5, 7, 12-15
X Y	JP, 10-148729, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 02 June, 1998 (02.06.98) (Family: none)	1, 4, 6, 16-22 2, 3, 5, 7, 12-15
Y	EP, 549228, A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 14 December, 1992 (14.12.92) & US, 5629358, A & JP, 5-202146, A	1-7, 12-22
Y	JP, 8-327842, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 13 December, 1996 (13.12.96) (Family: none)	1-7, 12-22
PY	JP, 2000-180643, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 30 June, 2000 (30.06.00) (Family: none)	1-7, 12-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 February, 2001 (06.02.01)Date of mailing of the international search report  
20 February, 2001 (20.02.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07949

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-7, 12-21, and 22 have the same technical feature in that the subject matters thereof involve a silane compound represented by  $RSiX_n$ , wherein R is an organic group having a polymerizable carbon-carbon double bond and X is a hydrolyzable group or atom, provided that at least 40% by number of the hydrogen atoms which were contained in the organic group R have been replaced with at least one kind of substituent atoms selected from the group consisting of heavy hydrogen, fluorine, chlorine, and bromine. Claims 8-11 have the same technical feature in that the subject matters thereof involve a metal compound represented by  $M^1X_n$ , wherein  $M^1$  is silicon, aluminum, zirconium, germanium, or titanium and X is a hydrolyzable group or atom, or a product of the hydrolysis/dehydrating condensation of the metal compound. Consequently, there is no matter which is common to these groups of claims (these groups of inventions) and is regarded as a special technical feature as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Therefore, these groups of inventions do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims 1-7 and 12-22

- Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07949

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/075, C08L83/07, C08G77/20, G02B6/12,  
C08J7/18, G02B5/18, G02B1/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/075, C08L83/07, C08G77/20, G02B6/12,  
C08J7/18, G02B5/18, G02B1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 10-253845, A (日本電信電話株式会社)、 25. 9月. 1998 (25. 09. 98)、(ファミリーなし)	1, 4, 6, 16-22 2, 3, 5, 7, 12-15
X Y	JP, 10-148729, A (日本電信電話株式会社)、 2. 6月. 1998 (02. 06. 98)、(ファミリーなし)	1, 4, 6, 16-22 2, 3, 5, 7, 12-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 02. 01

国際調査報告の発送日

20.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 549228, A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 、 14. 12月. 1992 (14. 12. 92) 、 &US, 5629 358, A&JP, 5-202146, A	1-7, 12-22
Y	JP, 8-327842, A (日本電信電話株式会社) 、 13. 12月. 1996 (13. 12. 96) 、 (ファミリーな し)	1-7, 12-22
PY	JP, 2000-180643, A (日本電信電話株式会社) 、 30. 6月. 2000 (30. 06. 00) 、 (ファミリーなし)	1-7, 12-22

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7, 12-21, 22は、 $RSiX_3$ で表され、Rが重合性炭素-炭素二重結合を有する有機基であり、Xが加水分解可能な基または原子であり、但し有機基Rが持つ水素原子の合計個数の少なくとも40%は重水素、フッ素、塩素および臭素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換原子で置換されているシラン化合物を有する点で、請求の範囲8-11は、 $M^1X_2$ で表され、 $M^1$ がSi, Al, Zr, GeまたはTiでありそして $X^2$ は加水分解可能な基または原子である、金属化合物またはその加水分解・脱水縮合反応物を有する点で、技術的特徴を同じくする発明である。したがって、前記請求の範囲の群 (発明の群) の間において、PCT規則13.2に規定する特別な技術的特徴と考えられる共通の事項は存在しない。よって、前記の発明の群の間で発明の単一性は満たされていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-7, 12-22

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。